

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-263707

(43)Date of publication of application : 26.10.1990

(51)Int.Cl.

C01B 13/14

C01B 33/12

C01F 7/02

C01G 23/053

C01G 25/02

(21)Application number : 01-083965

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU
KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 04.04.1989

(72)Inventor : TAKEDA MITSUO
KURAMOTO SHIGEFUMI
YONEDA TADAHIRO

(54) METALLIC OXIDE-BASED COMPOSITE SPHEROIDAL PARTICLE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently obtain the spheroidal particles contg. a specified org. compd. homogeneously and useful for a catalyst carrier, etc., by hydrolyzing and/or condensing a hydrolyzable and/or condensable metallic compd. in an org. solvent contg. the specified org. compd. and water.

CONSTITUTION: A hydrolyzable and/or condensable metallic compd. (e.g. tetramethoxysilane) is prepared. The metallic compd. is hydrolyzed and/or condensed in an org. solvent (e.g. ethanol) contg. water and an org. compd. (e.g. polyethyleneimine) having plural amino groups in the molecule, and then transformed into spheroidal particles. As a result, the metal oxide-based composite spheroidal particles in which amorphous metallic oxide spheroidal particles contain homogeneously the metallic compd. having plural amino groups is obtained. Since the particles contain amino groups, the particles have excellent adsorptivity, reactivity, etc., toward various compds.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平2-263707

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)10月26日

C 01 B 13/14
 33/12
 C 01 F 7/02
 C 01 G 23/053
 25/02

A 6939-4G
 A 6570-4G
 E 7158-4G
 8216-4G
 8216-4G

審査請求 未請求 請求項の数 17 (全16頁)

⑭ 発明の名称 金属酸化物系複合体球状微粒子及びその製法

⑯ 特 願 平1-83965

⑰ 出 願 平1(1989)4月4日

⑱ 発 明 者 武 田 光 生 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内
 ⑱ 発 明 者 倉 本 成 史 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内
 ⑱ 発 明 者 米 田 忠 弘 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内
 ⑲ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

金属酸化物系複合体球状微粒子及びその製法

2. 特許請求の範囲

1 非晶質の金属酸化物球状微粒子中に、分子中に複数個のアミノ基を有する有機化合物

(A)を均質に取り込んでなる金属酸化物系複合体球状微粒子。

2 金属酸化物が元素周期律表の第Ⅲ族、第Ⅳ族及び第Ⅴ族の各元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を主成分としてなる請求項1に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子。

3 金属酸化物がAl、Si、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を主成分としてなる請求項2に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子。

4 平均粒子径が0.05~20 μ mの範囲である請求項1~3に記載の金属酸化物系複

合体球状微粒子。

5 有機化合物(A)のアミノ基の当量分子量が200以下である請求項1~4に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子。

6 有機化合物(A)が、アルキレンイミンの重合物及び/又はその誘導体である請求項1~5に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子。

7 アルキレンイミンがエチレンイミンである請求項6に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子。

8 有機化合物(A)が金属酸化物系複合体球状微粒子中に0.1~50重量%の範囲含まれてなる請求項1~7に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子。

9 加水分解及び/又は縮合可能な金属化合物を有機化合物(A)及び水が存在する有機溶媒中で加水分解及び/又は縮合させて球状微粒子化することを特徴とする請求項1~8に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。

10 金属化合物を加水分解及び/又は縮合させ

るに際して、有機溶媒中に金属水酸基を表面に有する微粒子をシードとして添加する請求項9に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。

- 11 金属化合物が元素周期律表の第Ⅲ族、第Ⅳ族及び第Ⅴ族の各元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の化合物を主成分としてなる請求項9または10に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。
- 12 金属化合物がAl、Si、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の化合物を主成分としてなる請求項11に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。
- 13 金属酸化物が一般式 $R^1_m M(OR^2)_n$ 。

(Mは金属元素、 R^1 は置換基があってもよいアルキル基、アリール基、水素原子及び不飽和脂肪族残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機基、 R^2 は置換基があってもよいアルキル基を要し、mは0~3の範囲の整数、nは1~4の範囲の

整数であって、 $m+n=3$ または4を満足する。)

で表わされる金属アルコキサイドである請求項9~12に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。

- 14 有機化合物(A)のアミノ基の当量分子量が200以下である請求項9~13に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。
- 15 有機化合物(A)がアルキレンイミンの重合物及び/又はその誘導体である請求項9~14に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。
- 16 アルキレンイミンがエチレンイミンである請求項15に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。
- 17 有機溶媒がアルコール性有機溶媒である請求項9~16に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、非晶質の金属酸化物球状微粒子中に、分子中に複数個のアミノ基を有する有機化合物(A)を均質に取り込んでなる金属酸化物系複合体球状微粒子及びその製法に関する。さらに詳しくは、粒子径、粒度分布及び分子中に複数個のアミノ基を有する有機化合物(A)の含有量が任意に制御された金属酸化物系複合体球状微粒子及びその生産性の高い製法に関する。

本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子は、各種クロマトグラフィー充填剤用、酵素固定用及び触媒用等の活性な担体として、また、ガラスやプラスチック表面の静電気防止性及び防眩性等の付与を目的とした表面処理剤として、滑り性、アンチブロッキング性、補強性、流動性及び光拡散性等の向上を目的とした各種樹脂、インク及び化粧品等の分散性に優れる充填剤として等、広範な分野で有用である。

[従来の技術]

金属酸化物の微粒子中に、分子中にアミノ基を有する有機化合物を導入する方法は、特にシリカ

あるいはケイ酸塩よりなる微粒子に関して種々検討されている。

例えば、アルカリ金属ケイ酸塩または微粒子状シリカ等の重合性シリカを原料とし、原料シリカが有するシロキサン結合またはシラノール基と有機モノマーまたはプレポリマーとの付加、縮合あるいは開環反応等を行なうことにより、アミノ基を含むオルガノシリカポリマーを形成する方法がある(特公昭49-5238号公報)。しかし、該方法で得られるオルガノシリカポリマーは線状または架橋結合したアニオン型及びカチオン型ポリマーであり、微粒子状ではなく、ましてや球状微粒子ではない。

また、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の無機酸化物のコロイド状粒子とホルマリンと尿素あるいはメラミンとを組合わせた有機原料が混合された極性溶媒中で有機原料を重合させて複合球状粒子を合成する方法も開示されている

(特開昭49-17806号公報)。しかし、該方法で得られる複合球状粒子は無機酸化物の微粒

子とその微粒子間隙に介在する有機重合体とから成り、各成分が分子的なインタラクションを有さないうえに複合球状粒子中に占める有機重合体の割合が容積にして50%と高いために機械的強度及び耐熱性に問題がある。また、該方法は製造工程が多くて複雑であり、生産性が低い。

一方、加水分解・縮合可能な金属アルコキシドを有機溶媒中で加水分解・縮合させて球状の金属酸化物微粒子を得る方法においては触媒を用いることが多く、例えばアルコキシシランの場合には触媒として一級、二級及び三級の脂肪族アミン、四級アンモニウム塩等が用いられる。しかし、これら触媒としてのアミン類は得られた球状微粒子内部にまでは取り込まれない。

また、シリカ表面にポリエチレンジアミン等のアミノ基を有する有機化合物を直接あるいはシランカップリング剤等を介して表面処理的に吸着あるいは結合させる方法（特開昭60-173000号公報、特開昭62-226809号公報等）、チタニア表面に直鎖アルキルアミンを吸着させる

生産性よく製造する方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

金属酸化物系複合体球状微粒子

本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子は該微粒子中に分子中に複数個のアミノ基を有する有機化合物(A)を均質に取り込んでなるところに重要な特徴を有する。ここで、「均質に」とは、微粒子中で有機化合物(A)が凝集した塊状で存在するのではなく、分子状に分散された状態で存在することを意味する。また、本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子は、金属元素(M)が主に酸素原子との結合($-M-O-$)を介して三次元のネットワークを構成しており、結晶学的には非晶質の金属酸化物の球状微粒子である。まず、このような本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子について詳しく説明する。

本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子を構成する金属元素(M)としては、前記の非晶質ネットワークを構成するものであれば特に限定されないが、元素周期律表の第Ⅲ族、第Ⅳ族、第Ⅴ族の

方法（岡崎進、倉持勝義：日本化学会誌(7)、1141(1982)）なども提案されている。これらの表面処理的な方法においても、有機化合物は金属酸化物粒子内部に取り込まれることはなく、粒子表面にさえ有機化合物を効率よく均一に吸着あるいは結合させることは困難であり、たとえ有機化合物が均一に吸着あるいは結合した粒子ができたとしてもその粒子は耐水性、耐溶剤性及び耐熱性に劣り、またシランカップリング剤等を使用する場合にはコスト高になる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的はまず第一に、複数個のアミノ基を有する有機化合物(A)を均質に取り込んでいながら、従来の非晶質金属酸化物と同等の機械的強度を有し、耐熱性、耐水性、耐溶剤性に優れ、しかも単分散性に優れ、従来の非晶質金属酸化物に比べて比重量が小さい、などの種々の特徴を有する金属酸化物系複合体球状微粒子を提供することにある。

第二には、該金属酸化物系複合体球状微粒子を

各金属元素、これらの中でも特にAl、Si、Ti、Zrはかかる非晶質ネットワークを形成しやすく、好ましいものである。従って、本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子もまた、これらの群の中から選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物を主成分としてなるものが好ましい。

本発明の非晶質金属酸化物系複合体球状微粒子は平均粒子径が0.05~20 μ mの範囲であれば、真球状でしかも粒度分布がシャープな微粒子を製造しやすいので好ましい。

次に、本発明でいう分子中に複数個のアミノ基を有する有機化合物(A)の具体例としては、エチレンジアミン、ピペラジン、プロピレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、ジメチルアミノプロピルアミン、メンタンジアミン、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル1,3-ブタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のジアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタ

ミン、ペンタエチレンヘキサミン、アミノエチルピペラジン、イミノビスプロピルアミン等のポリアミン類；エチレンイミン、プロピレンイミン、2-エチルアジリジン、2,2-ジメチルアジリジン等のアルキレンイミン類の重合体及びその誘導体；ピロリジン、ピペリジン等の重合体及びその誘導体；ポリアミノアルキル(メタ)アクリレート、ポリアミノアルキル(メタ)アクリルアミド、ハロゲン化ポリジアルキルアンモニウム、アイオネン系化合物、キトサン等の完全な線状または分枝構造よりなるカチオン性高分子電解質；さらにはテトラメチルボルフィン、テトラフェニルボルフィン等のボルフィン類及びフタロシアニン類等のキレート化剤等が挙げられるが、例えばアミノアルキル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリルアミドとの共重合体のように、上述したような化合物を構成単位として含む化合物であってもよい。

これらの有機化合物(A)の中でも、アミノ基の当量分子量が小さいもののほうが、非晶質金属

酸化物の三次元ネットワーク内に取り込まれやすい、アミノ基が高密度に存在する非晶質金属酸化物系複合体球状微粒子となる、などの特徴を示す。この観点から、アミノ基の当量分子量が200以下のものが好ましく、具体的にはアルキレンイミンの重合体及びその誘導体が例示される。特にエチレンイミンの重合体であるポリエチレンイミン及びその誘導体は原料として入手し易く、製造工程で使用するアルコール類等の有機溶媒に対する溶解性が高いなど取り扱いの面でも好ましい。該誘導体としては、例えばポリエチレンイミンのプロピレングリコール、エチレングリコール等とのグリコール付加物等が挙げられる。

また、これら有機化合物(A)の金属酸化物系複合体球状微粒子中の含有量は特に限定されないが、少なすぎると有機化合物が取り込まれた効果が実質的に発揮されず、また多すぎると球状の粒子は生成しにくく、微粒子の凝集物が生成しやすい。従って、有機化合物の含有量は0.1~50重量%の範囲が好ましい。

前述したごとく、本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子は、金属元素(M)と主に酸素原子との結合(-M-O-)による三次元のネットワーク構造を有し結晶学的には非晶質の金属酸化物中に、有機化合物(A)が凝集した塊状で存在するのではなく、分子状に分散された状態で存在している球状微粒子である。これらの構造は、本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子において

- (イ) 粉末X線回折で明白な回折ピークを示さない。
- (ロ) SEM像で該微粒子の形状が真球状でかつ製法によっては粒度分布のシャープな微粒子を示す。
- (ハ) 元素分析結果が取り込ませた有機化合物(A)の窒素、炭素等の組成比に相当する値を示す。
- (ニ) 熱分析で取り込ませた有機化合物(A)の脱離燃焼に起因すると考えられる重量現象を伴う発熱ピークを示す。
- (ホ) IRスペクトルが取り込ませた有機化合物(A)自体の吸収ピークと非晶質金属酸化物の吸収ピークとを共に示す。

(イ) 該微粒子の比表面積、細孔分布、細孔容積が有機化合物(A)を用いない他は同様の製法で合成した非晶質金属酸化物系球状微粒子と同じである(特にこの点是有機化合物(A)が該微粒子中で分子状に分散していることを示している)。

(ロ) 該微粒子の帯電の極性、帯電量等の帯電特性が有機化合物(A)を用いない他は同様の製法で合成した非晶質金属酸化物系球状微粒子とは異なる。

(ハ) 該微粒子の炭酸ガス等の酸性物質に対する吸着能が有機化合物(A)を用いない他は同様の製法で合成した非晶質金属酸化物系球状微粒子に比べて高い。

(ニ) 該微粒子の真比重値が有機化合物(A)を用いない他は同様の製法で合成した非晶質金属酸化物系球状微粒子に比べて低い。

こと等から確かめられた。

金属酸化物系複合体球状微粒子の製法

次に、本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子

の製法について説明する。

本発明の第二は、加水分解及び／又は縮合可能な金属化合物を、分子中に複数個のアミノ基を有する有機化合物及び水が存在する有機溶媒中で加水分解及び／又は縮合させて球状微粒子化することを重要な特徴とする前記の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法である。

本発明において、加水分解及び／又は縮合可能な金属化合物とは、アルコキシ金属化合物等の有機金属化合物；金属ハロゲン化物；硝酸金属塩；硫酸金属塩；金属アンモニウム塩等であり、単独で又は併用して用いることができる。

該金属化合物を構成する金属元素(M)としては、元素周期律表の第Ⅲ族、第Ⅳ族、第Ⅴ族の各金属元素、これらの中でも特にAl、Si、Ti、Zrが好ましい。これは、これらの金属元素を用いると球状微粒子が得られやすく、原料も入手しやすいためである。

好ましい金属化合物の具体例としては、イソプロピルアルミニウムジクロライド、エチルエトキ

ロプロビルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロビルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロビル)トリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシ-3-グリンドキシプロビルメチルシラン、3-クロロプロビルジメチルメトキシシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラ(2-エチルヘキシロキシ)チタン、ジエトキシジブトキシチタン、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド等の一般式



(但し、Mは金属元素、 R^1 は置換基があってもよいアルキル基、アリール基、水素原子及び不飽和脂肪族残基からなる群から選ばれる少なく

シアルミニウムクロライド、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、メチルトリクロロチタン、ジメチルジクロロチタン等の有機金属塩化物；塩化アルミニウム、四塩化ケイ素、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム等の金属塩化物及び金属オキシ塩化物；アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、ジメチルアルミニウムメトキシド、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリメトキシシラノール、トリエトキシシラノール、メチルトリメトキシシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、3-グリンドキシプロビルトリメトキシシラン、3-ク

とも1種の有機基、 R^2 は置換基があってもよいアルキル基を表わし、mは0～3の範囲の整数、nは1～4の範囲の整数であって、 $m+n=3$ または4を満足する。)

で表わされる金属アルコキサイド；アルミニウムアセテート、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジアセトキシジメチルシラン、アセトキシトリメチルシラン、イソプロポキシチタンジアクリレート、トリブトキシチタンステアレート、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムラクテート等の金属の有機酸エステル化合物；ジフェニルシランジオール、フェニルシラントリオール、トリメチルシラノール、ジメチルシランジオール等のシラノール化合物；水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、硫酸チタン等の無機金属塩等が挙げられる。更に、使用可能な金属化合物として、上述した金属化合物の誘導体がある。例えば、一部の加水分解性基がジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、β-ジ

ケトン類、 β -ジエステル類、アルカノールアミン等の金属とのキレート形成能を有する化合物の官能基で置換された金属化合物あるいは上述した金属化合物及び／又はキレート化合物を部分的に加水分解及び／又は縮合して得られる低縮合物である。

これら金属化合物の中で、前記一般式

$R^1_nM(OR^2)_3$ で表わされる金属アルコキサイドが原料として入手し易く、本発明の製法によって容易に金属酸化物系複合体球状微粒子が得られかつ該微粒子にハロゲン等が混入することがないので好ましい。

これらの金属化合物は一種または二種以上を選択して使用することができる。

金属化合物の加水分解及び／又は縮合を促進する為に触媒を共存させても良い。特に、金属化合物の金属元素の少なくとも一種がSiである場合には、塩基性触媒を共存させるのが好ましい。該塩基性触媒として、アンモニア、尿素、エチルアミン、プロピルアミン、トリエチルアミン等のモ

ーなミセルにしても良い。しかし、加水分解及び／又は縮合は、必ずしも均一反応系で行う必要はなく、金属水酸基を表面に有する微粒子をシードとして共存させた懸濁液中で行う、いわゆるシード法によって行なう方が好ましい場合もある。

加水分解及び／又は縮合させるに際して存在する水や触媒の量は生成する粒子の形状や粒子径、分散状態に影響を及ぼすので好ましい量に制御する必要があるが、原料の金属化合物の種類、濃度等によって適宜選択される。

加水分解及び／又は縮合は、前記した金属化合物を有機化合物(A)及び水、必要により触媒やシードが存在する有機溶媒中に添加し、好ましくは0~100℃、更に好ましくは0~70℃の範囲で攪拌することによって達成される。金属化合物の添加の方法は限定されない。例えば、金属化合物の一種または二種以上の均一混合物をそのまま添加してもよいし、有機溶媒と混合して添加してもよい。

また、シード法を行なう場合のシード源として

ノアミン類；エタノールアミン、プロパノールアミン等のアルカノールアミン類；テトラメチルハイドロオキサイド等の四級アンモニウム塩等が挙げられる。

有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；イソオクタン、シクロヘキサン等の(シクロ)パラフィン類；ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物等が挙げられ、単一でまたは混合物で用いられる。

金属化合物の加水分解及び／又は縮合を均一反応系で行う場合の有機溶媒としては、金属化合物や水と、まだ触媒を使用する場合には触媒とも相溶性がある溶媒が好ましく、アルコール性有機溶媒が好ましく用いられる。これらと相溶しない有機溶媒の場合はそれらに界面活性剤を添加して均

は、湿式法シリカ、乾式法シリカ等の金属水酸基を表面に有する微粒子粉体をシードとして有機溶媒中に均一に分散させた懸濁液を使用してもよいし、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア等の水性ゾル又はオルガノゾル等をそのままあるいは有機溶媒に混合して均一な分散液としたものを使用したり、あるいは金属化合物を水の存在する有機溶媒中で加水分解、縮合することにより製造した金属酸化物の微粒子をシードとして懸濁液の状態のまま使用してもよい。少なくとも、上述したシード、水及び有機化合物(A)が存在する有機溶媒懸濁液中で金属化合物を加水分解及び／又は縮合させることによって、シードが均一に成長し、分子中に複数個のアミノ基を有する有機化合物(A)が均質に取り込まれた金属酸化物系複合体球状微粒子が製造される。

以上に述べてきたようにして、本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子が懸濁液として得られる。かくして得られた懸濁液から金属酸化物系複合体球状微粒子を粉体としてとり出す場合、該懸濁液

を濾過、遠心分離、溶媒蒸発等の通常行なわれている方法によって分離した後、乾燥または取り込まれた有機化合物(A)が分解しない条件で焼成して粉体とすることにより容易にとり出される。粒子の分離、乾燥あるいは焼成中に粒子の凝集を起こすことがあるが、このような場合には揺漉機、ボールミル、ジェット粉砕機等を用いて凝集粒子をときほぐすことができる。

〔実施例〕

以下に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例1～11に示される金属酸化物系複合体球状微粒子及び比較例1～6に示される金属酸化物微粒子の形状、平均粒子径、結晶性、真比重、比表面積、細孔分布、細孔容積、取り込ませた有機化合物(A)の含有量、及び体積抵抗は下記の方法により分析、評価した。

・粒子形状

1万倍の走査型電子顕微鏡観察により判定し

細孔容積及び細孔径分布は、細孔半径1000Åまで測定したが、粒子間隙の影響を考慮して、細孔半径100Å以下の細孔径分布、細孔容積について評価した。よりマクロな細孔の有無は、走査型電子顕微鏡観察により判定した。

・取り込ませた有機化合物(A)の含有量

検体を110℃真空乾燥して得た粉末を試料として、元素分析を行い、窒素含有量から有機化合物(A)の含有量を求めた。

・体積抵抗

検体を110℃真空乾燥して得た粉末を直径10mm、高さ40mmの円板状に20t/cm²で加圧成形し、両面に電極として金を蒸着したものを試料とした。該試料を温度25℃、湿度60%RHの恒温、恒湿室中に一昼夜放置した後、横河ヒューレット・パッカード社製MODEL 432 9A HIGH RESISTANCE METERを用い、10Vで1分間チャージした後1分間経過した時点での体積抵抗を測定した。

実施例1

た。

・平均粒子径

1万倍の走査型電子顕微鏡撮影像の任意の粒子100個の粒子径を測定して、下記の式より求めた。

$$\text{平均粒子径}(\bar{X}) = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

・結晶性

検体を110℃真空乾燥して得た粉末を試料として、X線回折分析により微粒子の結晶性を評価した。

・真比重

検体を110℃真空乾燥して得た粉末を試料として、島津製オートピクノメーター1320を使用して真比重を測定した。

・比表面積

検体を110℃真空乾燥して得た粉末を試料として、湯浅アイオニクス(株)製全自動ガス吸着量測定装置オートソープ-6により、BET比表面積、細孔容積及び細孔径分布を測定した。

攪拌機、滴下口、温度計を備えた2ℓのガラス製反応器にエタノール1.2ℓ、28重量%アンモニア水180g、ポリエチレンイミン(日本触媒(株)製:エボミンSP-012)0.360gを加え、攪拌して均一溶液とし、20℃に保った。ついで攪拌を続けながら、テトラエトキシシラン62.4gを60分間で滴下して反応させた。さらに滴下終了後20℃にて5時間攪拌を続け、得られた白色懸濁液を遠心分離し、沈降物をエタノール洗浄を繰り返した後、110℃で真空乾燥を行い、粉末17.0gを得た。得られた粉末を走査型電子顕微鏡により観察した結果、平均粒子径0.58μmの真球状微粒子であり、X線回折により非晶質シリカよりなることが確かめられた。また、この球状微粒子の元素分析結果から仕込んだポリエチレンイミンの98%に相当する量が入り込まれていることが確認された。さらに、熱分析では空気雰囲気下で400～600℃にかけて重量減少を伴う発熱ピークを示した。その他、主な分析結果を表1に示した。これらの結果から明

らかなように、得られた粉末は有機化合物(A)としてポリエチレンイミンを均質に取り込んでなる非晶質のシリカ系複合体球状微粒子である。

実施例2~4

実施例1に於けるポリエチレンイミンの代わりに、トリエチレンテトラミン(実施例2)、ペンタエチレンヘキサミン(実施例3)、平均分子量10,000のポリアミノメチルメタクリレート(実施例4)をそれぞれ0.360g使用した以外は、実施例1と同様の方法で実施し、粉末を得た。それぞれの粉末の主な分析結果を表1に示した。これらの結果から明らかなように、得られた粉末は有機化合物(A)としてそれぞれトリエチレンテトラミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリアミノメチルメタクリレートを均質に取り込んでなる非晶質のシリカ系複合体球状微粒子である。

実施例5

攪拌機、滴下口、温度計を備えた3lのガラス製反応器に、メタノール1.0l、28重量%アンモニア水80gを加え均一溶液を調製した。該

ミンの99%が含有されていることが確認された。その他、主な分析結果を表1に示した。これらの結果から明らかなように、得られた粉末は有機化合物(A)としてポリエチレンイミンを均質に取り込んでなる非晶質のシリカ系複合体球状微粒子である。

実施例6~8

実施例5に於けるポリエチレンイミンの代わりに、ポリエチレンイミン(日本触媒(株)製:エボミンSP-003)42.05g(実施例6)、ペンタエチレンヘキサミン5.52g(実施例7)平均分子量10,000のポリアミノメチルメタクリレート5.52g(実施例8)をそれぞれ使用した以外は実施例5と同様にして、シード法による反応を行い、乾燥粉末を得た。得られた粉末についての主な分析結果を表1に示した。これらの結果から明らかなように、得られた粉末は有機化合物(A)としてそれぞれポリエチレンイミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリアミノメチルメタクリレートを均質に取り込んでなる非晶質のシ

溶液を20℃に調整し、攪拌しながらテトラメトキシシラン40gを滴下口より60分間かけて滴下し、さらに10分間攪拌を続けて白色懸濁液を得た。該懸濁液は、平均粒子径0.2μmの球状微粒子の単分散液であることが走査型電子顕微鏡観察及び遠心沈降式粒度分布測定により確認された。

次に該懸濁液をシード液としてシード法により反応を行った。即ち、上記白色懸濁液にポリエチレンイミン(日本触媒(株)製:エボミンSP-003)5.52gをメタノール1.5lに希釈した溶液を加え、攪拌しながら20℃にてテトラメトキシシラン100gを滴下口より60分間かけて滴下し、さらに10分間攪拌を続けた。得られた白色懸濁液は、平均粒子径0.33μmの球状微粒子の単分散液であることが走査型電子顕微鏡観察及び遠心沈降式粒度分布測定により確認された。該白色懸濁液を実施例1の方法に従って溶媒除去、洗浄、乾燥し、白色粉末を得た。元素分析からこの白色粉末中に仕込んだポリエチレンイ

リカ系複合体球状微粒子である。

実施例9

実施例1と同様の2lのガラス製反応器にn-ブタノール1.2l、脱イオン水180g、ポリエチレンイミン(日本触媒(株)製:エボミンSP-012)0.34gを加えて攪拌し、均一溶液とし、20℃に保持した後に、攪拌を続けながらチタニウムテトラn-ブトキシド145gを60分間かけて滴下し反応させた。滴下終了後20℃にて1時間攪拌を続け、得られた白色懸濁液を遠心分離し、沈降物をn-ブタノールで数回洗浄し、110℃で真空乾燥を行ない、粉末34gを得た。得られた粉末についての主な分析結果を表1に示した。これらの結果から明らかなように、得られた粉末は有機化合物(A)としてポリエチレンイミンを均質に取り込んでなる非晶質のチタニア系複合体球状微粒子である。

実施例10

実施例9に於けるチタニウムテトラn-ブトキシドの代わりにジルコニウムテトラn-ブトキシ

サイド54gを使用し、ポリエチレンイミン量を0.17gとした以外は実施例9と同様に実施し、乾燥粉末を得た。得られた粉末についての主な分析結果を表1に示した。これらの結果から明らかなように、得られた粉末は有機化合物(A)としてポリエチレンイミンを均質に取り込んでなる非晶質のジルコニア系複合体球状微粒子である。

実施例11

テトラエトキシシラン52gと脱イオン水9.0gをエタノール0.2ℓに溶かし、この溶液を40℃で5時間攪拌して、テトラエトキシシランの加水分解物からなる均一溶液を得た。この溶液をアルミニウムトリスn-ブトキサイド24.6gをエタノール0.1ℓに溶かした溶液に20℃にて攪拌しながら添加し、テトラエトキシシランの加水分解物とアルミニウムトリスn-ブトキサイドとの混合溶液を調製した。実施例9で用いたと同様の2ℓのガラス製反応器にエタノール1.2ℓ、28重量%アンモニア水180g、ポリエチレンイミン(日本触媒(株)製:エボミ

し、攪拌を続けた後に得られた白色懸濁液において、若干、粒子間の凝集が認められた。

比較例1

実施例1に於いてポリエチレンイミンを添加しない以外は実施例1と同様に反応を行い、同様の操作で110℃真空乾燥して白色粉末17gを得た。得られた白色粉末は、走査型電子顕微鏡観察及びX線回折測定から平均粒子径0.54μmの形状が真球状の非晶質シリカよりなることが確かめられた。該白色粉末を元素分析した結果、窒素は認められず、触媒として使用したアンモニアは全く残存していないことが確認された。分析結果を表1に示した。

比較例2

実施例5に於いてポリエチレンイミンを添加しない以外は実施例5と同様にして反応を行い、白色懸濁液を得た。走査型電子顕微鏡観察及び遠心沈降式粒度分布測定により、該白色懸濁液は平均粒子径0.32μmの球状微粒子の単分散液であることが確認された。該白色懸濁液をシード液と

ンSP-012)1.0gを加えて攪拌、均一溶液とし、20℃に保持した後に、攪拌を続けながら、先に調製したテトラエトキシシランの加水分解物とアルミニウムトリスn-ブトキサイドの混合溶液を60分間で滴下して反応させた。さらに滴下終了後20℃にて1時間攪拌を続けた後、実施例9と同様の操作を行い、白色の粉末21gを得た。得られた粉末についての主な分析結果を表1に示した。これらの結果から明らかなように、得られた粉末は有機化合物(A)としてポリエチレンイミンを均質に取り込んでなる非晶質のシリカ-アルミナ系複合体球状微粒子である。

実施例12

実施例5に於けるポリエチレンイミンをポリエチレンイミン(日本触媒(株)製:エボミンSP-003)65gとした以外は実施例5と同様に反応を行った。その結果、有機化合物(A)としてポリエチレンイミンを均質に取り込んでなる非晶質のシリカ系複合体球状微粒子を得た。

しかし、工程中、テトラメトキシシランを滴下

して、実施例5と同様の操作により、白色粉末を得た。該白色粉末を元素分析した結果、窒素は認められず、触媒として使用したアンモニアは全く残存していないことが確認された。主な分析結果を表1に示した。

比較例3

実施例1において、最初にポリエチレンイミンを加えなかった他は実施例1と同様にしてテトラエトキシシランを滴下して反応させ、さらに20℃にて5時間攪拌を続け、白色懸濁液を得た。ついで、該白色懸濁液にポリエチレンイミン(日本触媒(株)製:エボミンSP-012)0.36gを溶解したエタノール50mlを加え、さらに20℃にて5時間攪拌を続け、白色懸濁液を得た。以下、実施例1と同様に、該白色懸濁液の遠心分離、沈降物のエタノール洗浄、真空乾燥を行い、白色粉末17gを得た。

走査型電子顕微鏡観察及びX線回折測定から、得られた白色粉末は平均粒子径0.55μm、形状が真球状の微粒子であることが確かめられた。

該白色粉末を元素分析した結果、窒素含有量から換算して仕込んだポリエチレンイミンの9%に相当する量が粒子表面に吸着していることが確認された。その他、主な分析結果を表1に示した。

比較例4

実施例9に於けるポリエチレンイミンを使用しない以外は、実施例9と同様の方法で行った。得られたチタニア球状微粒子についての主な分析結果を表1に示した。

比較例5

実施例10に於けるポリエチレンイミンを使用しない以外は、実施例10と同様の方法で行った。得られたジルコニア球状微粒子についての主な分析結果を表1に示した。

比較例6

実施例11に於けるポリエチレンイミンを使用しない以外は、実施例11と同様の方法で行った。得られたシリカーアルミナ系球状微粒子についての主な分析結果を表1に示した。

表 1

	製 法		金 属 酸 化 物 系 複 合 体 球 状 微 粒 子 の 分 析 結 果						
	原 料		取り込まれた有機化合物 (A)		平均 粒子径 (μm)	真比重	比表面積 (m^2/g)	細孔容積 ($\mu\text{l}/\text{g}$)	体積抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
	金属アルコキサイド	有機化合物 (A)	／複合体微粒子 (重量%)	／仕込有機化合物 (A) (重量%)					
実施例1	チタニウムテトラ	ポリエチレンイミン	1.88	96	0.58	1.88	7.6	7.0	4.3×10^8
" 2	"	トリエチレンテトラミン	1.81	92	0.57	1.87	7.7	6.9	3.2×10^8
" 3	"	ペンタエチレンヘキサミン	1.85	94	0.58	1.88	7.6	7.0	5.2×10^8
" 4	"	ポリアミノメチルメタクリレート	1.77	90	0.59	1.89	7.4	6.8	6.0×10^8
" 5	チタニウムテトラ	ポリエチレンイミン	9.00	99	0.33	1.80	20	18	1.1×10^8
" 6	"	"	42.7	98	0.38	1.54	18	17	1.2×10^8
" 7	"	ペンタエチレンヘキサミン	8.92	98	0.34	1.81	19	18	1.2×10^8
" 8	"	ポリアミノメチルメタクリレート	8.42	92	0.33	1.82	20	18	2.0×10^8
" 9	チタニウムテトラ-ブトキシド	ポリエチレンイミン	0.94	95	0.62	3.05	5.2	5.0	2.6×10^7
" 10	ジルコニウムテトラ-ブトキシド	"	0.92	94	0.20	4.22	8.5	8.3	9.4×10^8
" 11	チタニウムテトラ アルミニウムトリ-ブトキシド	"	4.56	96	0.52	2.06	7.6	7.0	4.7×10^8
" 12	チタニウムテトラ	"	52.0	92	0.36	1.45	16	15	1.0×10^8
比較例1	チタニウムテトラ	なし	0	-	0.54	1.91	7.0	7.3	1.5×10^8
" 2	チタニウムテトラ	"	0	-	0.32	1.90	22	20	1.2×10^8
" 3	チタニウムテトラ	ポリエチレンイミン	0.18	9	0.55	1.90	7.8	7.2	1.1×10^8
" 4	チタニウムテトラ-ブトキシド	なし	0	-	0.60	3.10	5.3	5.1	2.8×10^8
" 5	ジルコニウムテトラ-ブトキシド	"	0	-	0.21	4.30	8.6	8.4	9.6×10^7
" 6	チタニウムテトラ アルミニウムトリ-ブトキシド	"	0	-	0.50	2.12	7.8	7.2	5.0×10^8

参考例1

実施例1及び比較例3でそれぞれ得られた白色粉末について、ポリエチレンイミン溶出テストを以下のごとく行った。

- (a) 20℃に保持され攪拌されている0.5N水酸化ナトリウム水溶液100gに白色粉末2gを加え、1時間後及び3時間後の0.5N水酸化ナトリウム水溶液へのポリエチレンイミン抽出率及びシリカ溶出率を測定し、表2に示す結果を得た。なお、ポリエチレンイミンの抽出率(%)は0.5N水酸化ナトリウム水溶液へのポリエチレンイミン溶出量をコロイド滴定法により測定し、次式により求めた。

$$\text{ポリエチレンイミンの抽出率(\%)} = \frac{\text{抽出液中のポリエチレンイミン量}}{\text{白色粉末中のポリエチレンイミン量}} \times 100$$

また、シリカの溶出率(%)は蛍光X線により測定し、次式により求めた。

$$\text{シリカの溶出率(\%)} = \frac{\text{抽出液中のシリカ量}}{\text{白色粉末中のシリカ量}} \times 100$$

チレンイミンが分子状に分散されて取り込まれていることが確かめられた。

- (b) 0.1N水酸化ナトリウム水溶液と0.1N塩酸との混合比を変えて調整したpH2、7、9、12の各pHの水溶液100mlに実施例1で得られた白色粉末5gを分散させ20℃に保って12時間攪拌した後のポリエチレンイミンの抽出率を測定し、表3に示す結果を得た。

pH9以下の水に対するポリエチレンイミンの抽出量は白色粉末に含有される全ポリエチレンイミンの10%以下に過ぎず、粒子表面に吸着されたポリエチレンイミン量に相当する。

pH12の水に対するポリエチレンイミンの抽出量は極めて多いが、これはシリカ粒子の溶解に伴って、粒子内に取り込まれていたポリエチレンイミンが溶出してきたためである。また、エタノール、アセトニトリル等の有機溶媒に対する抽出テストも行ったが、ポリエチレンイミンの抽出は殆ど認められなかった。

表2

	ポリエチレンイミン抽出率(%)		シリカ溶出率(%)	
	1hr	3hr	1hr	3hr
実施例1	30	56	32	60
比較例3	81	100	35	61

表2から明らかなとおり、比較例3の場合、ポリエチレンイミンの溶出は急激に起こり、その溶出量はほぼ白色粉末中の全ポリエチレンイミン量に相当した。一方、実施例1の場合、ポリエチレンイミンの溶出はシリカが徐々に溶出するのに伴ってほぼ同じ割合で徐々に起こっている。これはシリカが徐々に溶出するにつれてシロキサン結合が解裂してポリエチレンイミンが溶出していることを示唆する。

これらの結果から、比較例3で得られた白色粉末はポリエチレンイミンが粒子の表面にのみ存在しているのに対し、実施例1で得られた白色粉末は、非晶質シリカ球状微粒子中にポリエ

表3

水溶液のpH	2	7	9	12
抽出率(%)	4	3	10	70

これらの結果から明らかなとおり、実施例1で得られた白色粉末は耐水性、耐溶剤性に優れるものである。

参考例2

実施例1、比較例1及び比較例3で得られた各白色粉末1.00gを詰めたU字管カラム(内径6mm)に室温で100%亜硫酸ガスを50ml/minの流量で20分間通した。この時の各白色粉末の亜硫酸ガス吸着量を表4に示した。

表4

	亜硫酸ガス吸着量(mg/g)
実施例1	19.5
比較例1	<1.0
" 3	2.7

この結果からわかるとおり、亜硫酸ガス吸着量は、比較例1<比較例3<<実施例1の順に大きくなった。即ち、実施例1で得られた白色粉末は、吸着能が高く、吸着剤として有用であることが明らかである。

参考例3

各実施例及び各比較例で得られた球状微粒子を、各実施例で取り込ませた有機化合物(A)の脱離温度以上の温度で空気雰囲気下で加熱処理したものについて、細孔径分布等を測定した。その結果、原料で使用した金属アルコキサイドによっては極微細な細孔が増えたものもみられるが、いずれの実施例、比較例に於いてもマクロな細孔が生成したものはなかった。

以上のことから、いずれの実施例に於いても製造された金属酸化物系複合体球状微粒子中に取り込まれた分子中に複数個のアミノ基を有する有機化合物(A)は、球状微粒子中に塊状ではなく、個々の分子が分子状に分散した状態で存在していると判断される。

も一桁低い(実施例1と比較例1; 実施例5と比較例2; 実施例9と比較例4; 実施例10と比較例5; 実施例11と比較例6を比較参照)。これらのことは、本発明の方法で製造された球状微粒子では有機化合物(A)が球状微粒子の内部に取り込まれていることを裏づけている。更に、実施例の球状微粒子の方が比較例の球状微粒子よりも体積抵抗が一桁低いのは、粒子内部に取り込まれた有機化合物分子中のアミノ基を介したプロトン伝導の寄与をうけている為であると推察される。

更にまた、本発明の球状微粒子は、有機化合物(A)を用いずに製造された球状微粒子と比べていずれもほぼ同じ細孔分布パターンを示した。即ち、

- (a) 比表面積、細孔容積ともにほぼ同じであり、いずれの粒子に於いても細孔容積は小さい。
- (b) マクロな細孔は存在していないことが走査型電子顕微鏡観察により確認された。
- (c) 細孔分布図を要す図1において、実施例1及び比較例1の球状微粒子の細孔分布がほ

〔発明の効果〕

本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子は、前述したごとく、有機化合物(A)が存在しているが真球状の微粒子であることが走査型電子顕微鏡による観測結果から確かめられた。

本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子は、各実施例(表1)より明らかなごとく、原料として仕込んだ有機化合物(A)を収率よく取り込んでいる。例えば、実施例1と比較例3とを比較すると、実施例1の微粒子ではポリエチレンイミン(有機化合物(A))が収率よく粒子内部に取り込まれているのに対し、本発明の方法によらずに製造された比較例3の微粒子では仕込のポリエチレンイミンの9%しか取り込んでおらず、吸着可能な量だけを粒子表面にのみ吸着しているにすぎないことが明らかである。

また、本発明の方法により製造された本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子は、有機化合物(A)を用いずに製造された球状微粒子に比べていずれの場合でも真比重値が低く、また体積抵抗

ほぼ同じである。

以上に述べてきたことなどから、本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子中において、有機化合物(A)はそのアミノ基とマトリックスの金属-酸素骨格あるいは金属水酸基とのインタラクションにより強固に微粒子中に保持されていると推察される。従って、本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子は純粋な非晶質金属酸化物に比べて真比重値が小さく、帯電特性も異なっており、各種の用途において溶剤及び樹脂等のマトリックス中で有機化合物(A)と金属酸化物とが分裂することなく優れた分散性を示すのである。

しかも、アミノ基は強塩基であり多くの酸性物質を始め種々の化合物に対する吸着能あるいは種々の活性基との反応性に優れる。従って、本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子はクロマトグラフ充填剤用、酵素固定用、触媒用等に優れた担体として有用である。

さらに、アミノ基はプロトン伝導性に優れる為、本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子は従

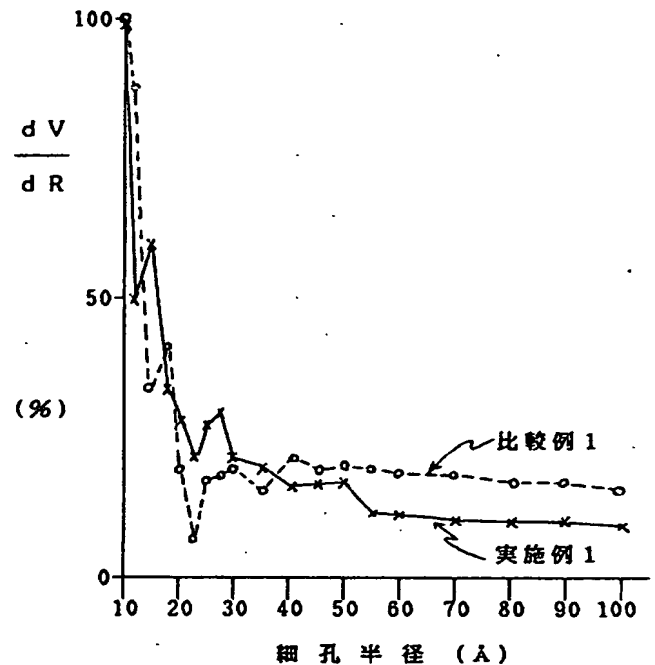
来の非晶質金属酸化物に比べて優れた導電性を有し、帯電防止剤等にも有用である。

また、本発明の金属酸化物系複合体球状微粒子は、製造条件を選択することにより、その形状が真球状で粒度分布のシャープな単分散微粒子とすることもできる。この場合、各種樹脂、インク及び化粧品等の分散性に優れる充填剤として、あるいはコーティング組成物として、少量の添加により滑り性、アンチブロッキング性、補強性、流動性、光拡散性及び防眩性等の付与を達成することができる。さらに、金属酸化物がチタニアあるいはジルコニアの場合には紫外線吸収能をも付与することができる。

4. 図面の簡単な説明

図1は実施例1及び比較例1で得られた微粒子の縦軸を最大の dV/dr (V は細孔容積、 r は細孔半径を表わす)を100%として表わした細孔径分布図である。

図 1



特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

手続補正書 (自発)

平成1年6月23日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第83965号

2. 発明の名称

金属酸化物系複合体球状微粒子及びその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市中心区高麗橋4丁目1番1号

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 中島 爾

(連絡先)

〒108

東京都港区三田3丁目11番36号

日本触媒化学工業株式会社 特許部

電話 03-798-7071 (代表)



4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄、図面の簡単な説明の欄および図面

5. 補正の内容

(1) 明細書の第29頁第2行目に

「その他、」とあるのを

「熱分析結果を図2-(a)に、その他、」に訂正する。

(2) 明細書の第34頁第4行目に

「主な分析結果」とあるのを

「熱分析結果を図2-(b)に、その他主な分析結果」に訂正する。

(3) 明細書の第35頁第4行目に

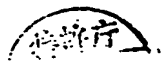
「その他、」とあるのを

「熱分析結果を図2-(c)に、その他主な分析結果」に訂正する。

(4) 明細書の第42頁下から第5行目に

「明らかである。」の後に

「更に、熱分析結果においては、比較例2(図2-(b)参照)では吸着水の脱離や粒子表面



シラノール基間の脱水縮合に基づく重量減少を伴った吸熱ピーク（室温～180℃）及び表面メトキシ基の脱離燃焼に基づく発熱ピーク（430℃付近）を、また比較例3（図2-（c）参照）では上述した以外に更に280℃にポリエチレンイミンの表面吸着種の脱離燃焼に基づく小さな発熱ピークを示した。一方、実施例5（図2-（a）参照）ではポリエチレンイミンの表面吸着種の脱離燃焼に基づく280℃のピークは小さく、上述した比較例にはみられない430℃に頂点をもつ広い大きな発熱ピークを示したがこのピークは粒子内に取り込まれたポリエチレンイミンに基づくものと考えられる。即ち、熱分析結果からも本発明の金属酸化物系複合体球場微粒子は有機化合物（A）を粒子内部に取り込んでいることが裏付けられた。」

を挿入する。

(5) 明細書の第45頁、第18行目の

「分布図である。」の後に

「図2-（a）～（c）は各々、実施例5、比

較例2および比較例3で得られた白色粉末について試料量30mg、空気雰囲気下で測定した熱分析結果を示す図である。

DTA…示差熱曲線、TG…熱重量曲線」

を挿入する。

(6) 図1の後に、別紙図面（図2-（a）、図2-（b）および図2-（c））を追加する。

図2-（a）

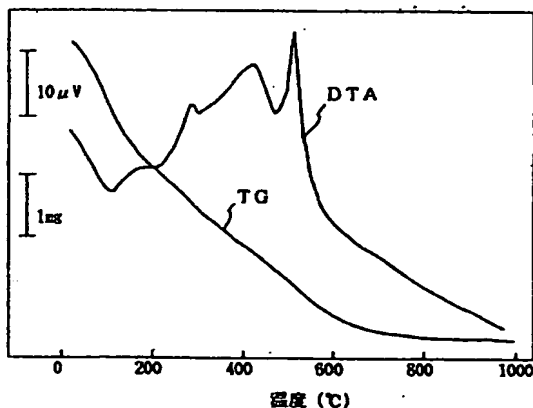
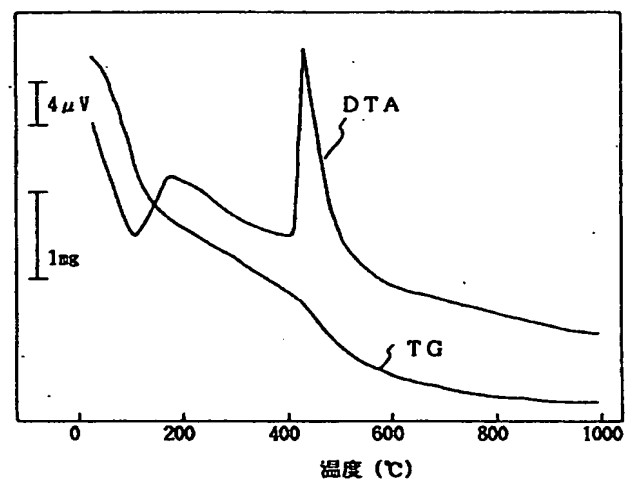


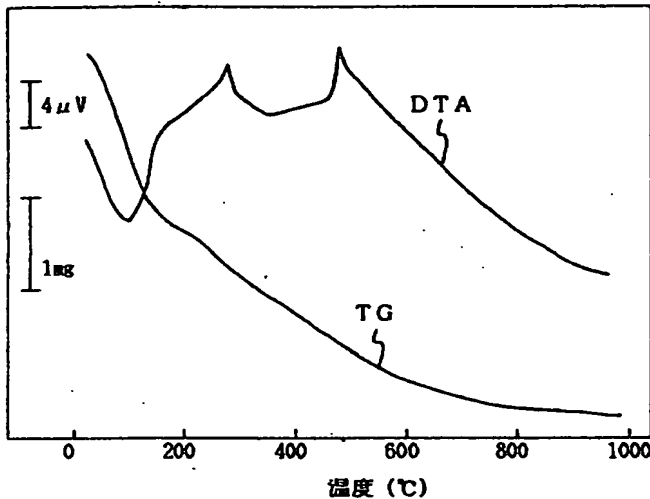
図2-（b）



平成1年7月7日

特許庁長官 殿

図2-(c)



1. 事件の表示

平成1年特許願第83965号

2. 発明の名称

金属酸化物系複合体球状微粒子及びその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 中島 爾



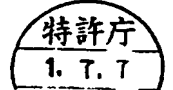
(連絡先)

〒108

東京都港区三田3丁目11番36号

日本触媒化学工業株式会社 特許部

電話 03-798-7071 (代表)



4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄および平成1年

6月23日付け手続補正書の補正の内容の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおりに補正する。

(2) 平成1年6月23日付け手続補正書の第3頁第15行目に

「複合体球状微粒子は」とあるのを

「複合体球状微粒子は」に訂正する。

<別紙> 補正後の特許請求の範囲

- 1 非晶質の金属酸化物球状微粒子中に、分子中に複数個のアミノ基を有する有機化合物(A)を均質に取り込んでなる金属酸化物系複合体球状微粒子。
- 2 金属酸化物が元素周期律表の第Ⅲ族、第Ⅳ族及び第Ⅴ族の各元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を主成分としてなる請求項1に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子。
- 3 金属酸化物がAl、Si、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を主成分としてなる請求項2に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子。
- 4 平均粒子径が0.05~20 μmの範囲である請求項1~3に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子。
- 5 有機化合物(A)のアミノ基の当量分子量が200以下である請求項1~4に記載の金

金属酸化物系複合体球状微粒子。

- 6 有機化合物(A)が、アルキレンイミンの重合物及び／又はその誘導体である請求項1～5に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子。
- 7 アルキレンイミンがエチレンイミンである請求項6に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子。
- 8 有機化合物(A)が金属酸化物系複合体球状微粒子中に0.1～50重量%の範囲含まれてなる請求項1～7に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子。
- 9 加水分解及び／又は縮合可能な金属化合物を有機化合物(A)及び水が存在する有機溶媒中で加水分解及び／又は縮合させて球状微粒子化することを特徴とする請求項1～8に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。
- 10 金属化合物を加水分解及び／又は縮合させるに際して、有機溶媒中に金属水酸基を表面に有する微粒子をシードとして添加する請求項9に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。
- 11 請求項9～12に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。
- 12 有機化合物(A)のアミノ基の当量分子量が200以下である請求項9～13に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。
- 13 有機化合物(A)がアルキレンイミンの重合物及び／又はその誘導体である請求項9～14に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。
- 14 アルキレンイミンがエチレンイミンである請求項15に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。
- 15 有機溶媒がアルコール性有機溶媒である請求項9～16に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。

の製法。

- 11 金属化合物が元素周期律表の第Ⅲ族、第Ⅳ族及び第Ⅴ族の各元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の化合物を主成分としてなる請求項9または10に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。
- 12 金属化合物がAl、Si、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の化合物を主成分としてなる請求項11に記載の金属酸化物系複合体球状微粒子の製法。
- 13 金属化合物が一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ 。（Mは金属元素、 R^1 は置換基があってもよいアルキル基、アリール基、水素原子及び不飽和脂肪族残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機基、 R^2 は置換基があってもよいアルキル基を表わし、mは0～3の範囲の整数、nは1～4の範囲の整数であって、 $m+n=3$ または4を満足する。）

で表わされる金属アルコキサイドである請求